

Requested Patent: JP1070748A

Title: PROCESS FOR MAKING A CURLED PHOTOGRAPHIC FILM. ;

Abstracted Patent: EP0299560, A3, B1 ;

Publication Date: 1989-01-18 ;

Inventor(s):

BAPTIST VAN CAPPELLEN JAN;; DE GROOT LUC MARC;; DE KEYZER JAN
KAREL;; VANDENBRANDE DANIEL GABRIEL;; VANCOPPENOLLE GERY ;

Applicant(s): AGFA GEVAERT NV (BE) ;

Application Number: EP19880201372 19880701 ;

Priority Number(s): EP19870201348 19870714 ;

IPC Classification: B29C35/10; B29C55/06; B29C55/14; B29K67/00; G03C1/88 ;

Equivalents: DE3851486D, DE3851486T, JP2709937B2 ;

ABSTRACT:

A process of making biaxially oriented polyethylene terephthalate photographic film having a certain amount of curl in the longitudinal direction, where the longitudinal stretching of the film is done while the film is asymmetrically heated across its thickness, the temperature gradient ΔT across the film being at least 10 DEG C and the longitudinal tension of the film being less than 10 N/sq.mm.

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-70748

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和64年(1989)3月16日

G 03 C 1/76
B 29 C 55/14Z-7915-2H
7446-4F※

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全14頁)

⑭ 発明の名称 カールした写真フィルムの製造法

⑮ 特 願 昭63-173627

⑯ 出 願 昭63(1988)7月12日

優先権主張 ⑰ 1987年7月14日 ⑱ オランダ(NL) ⑲ 87201348.7

⑳ 発 明 者 ジャン・バプティス・ベルギー国ベ 2230 シルド、アケルストラート 24
ヴァン・カプラン㉑ 発 明 者 リュク・マルク・ド・ベルギー国ベ 3220 アールスシヨ、ダンナン ラーン
グロー 4㉒ 出 願 人 アグファ・ゲヴェルベルギー国モートゼール、セプテストラート27
ト・ナームロゼ・ベン
ノートチャップ㉓ 代 理 人 弁理士 安達 光雄 外1名
最終頁に続く

明細書の序言(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称 カールした写真フィルムの製造
法

2. 特許請求の範囲

1. 平らなダイを介して溶融ポリエチレンテレフタレート重合体を冷却ドラム上に押し出し、冷却したフィルムを長手方向および横方向に延伸することによってフィルムに分子配向を受けさせ、フィルムをヒートセットし、この場合フィルムはフィルムを加熱している間にフィルムに長手方向延伸力を付与することによって長手方向に延伸し、前記加熱はフィルム温度を増大させるが塑性伸びを生ぜしめるには充分でなく、フィルムを第一予備加熱することを含み、次いでフィルムがローラーによつて支持されていない帯域で T_g (ガラス転移温度) 以上の温度にフィルムを延伸加熱し、これによつて延伸力の下で急速塑性伸びを生ぜしめ、次に延伸を止めるため T_g 未満の温度にフィルムを急速冷却することからなる一定量の長手方向カールを有する二

軸配向写真ポリエチレンテレフタレートフィルムを製造する方法において、フィルムの長手方向延伸加熱を不整に行い、かくしてフィルムの厚さを横切つて、即ちフィルムの一表面から他の表面へと、 10°C より大である温度勾配 ΔT を存在させ、延伸中のフィルムの長手方向張力が 10 N/cm 未満であることを特徴とする方法。

2. 温度勾配 ΔT が 15°C より大である請求項1記載の方法。

3. 延伸中のフィルムの長手方向張力が 7 N/cm 未満である請求項1又は2記載の方法。

4. フィルムの延伸加熱をフィルムの一側を中波IR放射線に、フィルムの反対側を短波IR放射線に曝露することによつて生ぜしめる請求項1、2又は3記載の方法。

5. 中波IR放射線が二つのフィルム表面温度の最高を生ぜしめる請求項1〜4の何れかに記載の方法。

6. フィルムの延伸加熱をフィルム両側を短波IR放射線に曝露することによつて生ぜしめる請求項1〜3の何れかに記載の方法。

7. フィルムの子備加熱をフィルムの両側を短波IR放射線に曝露して生ぜしめる請求項1~6の何れかに記載の方法。
8. フィルムの急速冷却をフィルムを液体を通して搬送することによつて行う請求項1~7の何れかに記載の方法。
9. ヒートセットしたフィルムを、最高延伸温度を受けたフィルム側を内側に向けてロール巻き上げ請求項1~8の何れかに記載の方法。
10. ヒートセットしたフィルムの巻きロールを巻き戻し、被膜し、フィルムをスリットし、切断し、異なるフィルムストリップをそれぞれ別々に小さいロールに巻き上げ、フィルムの始の内側をここでは各小さいロールのフィルムの内側とする請求項1~9の何れかに記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は実質的な量のカールを有する配向した写真ポリエチレンテレフタレートフィルムを製造する方法に関する。

配向したポリエチレンテレフタレートフィルムは、経時変化するとき「セット」を得る固有

にポリエチレンテレフタレートを含む写真材料の処理及び使用に当つて特に厄介なものである。高度のカール形成傾向、又はコアセット受け易さは、マイクロフイツシュ(microfiche)の如き平らなフィルム製品の形でフィルム材料を使用せんとするとき特に望まじからぬものである。その通常の形でのかかるフィルム材料は、投影可能なマイクロサイズの写真像を担持する通常高さ約4'そして幅6'の寸法の処理された透明写真フィルムの実質的に平らな片である。マイクロフィルムは、リーダー又はリーダー/プリンターの表示パネル又はスクリーン上に投影でき、見ることで情報の貯蔵及び検索に広く使用される。高速度機械によるかかる小さいフィルム材料の効率的な製造、処理、貯蔵、検索、読み取り及び貯蔵への民しには、フィルム材料における高度の平滑性又はコアセットのないことが要求される。

フィルムのコアセットカール形成が少くとも15%減ずる迄、100%未満の周囲相対湿度

の傾向がフィルム中に存在することによつてその寿命の全ての段階で影響を受ける材料である。セットが、フィルムが巻かれそして貯蔵された芯又は管に一致するとき、このセットは当業者にコアセットと称されることがある。セットは又、例えばフィルムが支持芯なしで巻かれたとき、芯がなくても生じ得る。ここで使用するとき「コアセット」なる語は両方のセットの形を称する。コアセットは、自己支持性フィルムが巻きとられたとき、特に芯にフィルムを巻きとる方向で実質的に永久的な曲率を得るのに充分な時間フィルムを周囲の温度及び湿度条件で芯に巻きとり、貯蔵したとき、自己支持性無可塑性フィルムに与えられる塑性流れ変形の結果であるとして説明できる。コアセットは貯蔵温度及び貯蔵時間の増大とともに増大し、ロールの直径の減少と共に増大する。

ロールの形で貯蔵中重合体フィルム中での望まじからぬ量のコアセットの発現の問題は、非常にコアセットを受け易い重合体支持材料、特

及び約30℃から重合体のT_g(ガラス転移温度)まで範囲の温度で約0.1~約1500時間、フィルムの貯蔵ロールの形で、あるが、フィルムを保持することによつて前記フィルムの収縮又は歪みなしに前記フィルムのコアセットカール(自己支持性フィルムを熱調整(heat temper)することが提案された)形成傾向を減少させるため、この方法は米国特

許第4141735号に記載されている。カール形成傾向における減少は全ての場合において充分であるとはいえず、それは製造工程において追加の工程を要求し、これは時間の消費をもたらし、更に追加の装置を必要としている。何故ならそれは生産ライン外の処理さなければライン上でのフィルム生産処理であるからである。この方法の別の点は、処理中に含まれる上昇した温度の結果としてフィルムの(下塗りした)表面を損傷する危険があることである。

更に比較的小さいロール上に反対方向で一の巻く傾向を有するフィルムを巻くことによつて、長手方向に延伸したフィルムのカール形成傾向を制御することが提案された。フィルムがかな

りの時間巻き上げられた状態のままであると、フィルムの手方向延伸処理によつて部分的に相殺せしめられるコイルセットに対する傾向がある。この方法は英特許(GB-A)第1030288号に記載されている。この英特許の方法は、一つのフィルム面を連続して一つの加熱したローラーと一つの冷却したローラーと接触させ、他のフィルム面はゴム状ニップローラーにより温度制御ローラーと接触状態に強制して手方向に延伸することを含む。この延伸法は写真フィルムのための支持体として使用するための重合体フィルムベースの製造には通していない、何故ならばかかるフィルムの表面品質は写真工業の厳密な品質要件に合致しないからである。

本発明の目的は製造工程中にフィルムに永久的なカールを導入するための新規な方法を提供することにある、これによつて、製造中にフィルムに故意に与えられた初期のカールによつて、フィルムが巻かれた最終スプールによつて生ぜしめられるコアセットカールを補償することに

配 ΔT がフィルムの厚さを横切つて、即ちフィルム的一面から他の面へと存在するようにし、これを10℃より大とし、延伸中のフィルムの手方向の張力を10N/cmより小としたことを特徴とする。

「 ΔT (デルタ T)」なる語は本明細書においては、フィルムの一定の場所の両表面で測定した温度間の差を表わす。フィルムの前記表面間の任意の点の温度はフィルムの測定した表面温度間に位置しているが、フィルムの外表面間の或るフィルム層はかかる外表面の温度より低い温度を有することが生じうる。

「一定量のカール」なる語は本明細書において(他に特記せぬ限り、例えば非常に小さい巻き直径参照)、写真フィルムのカール測定のため国際標準ISO 4330-1979(四)の試験方法0により測定したとき、少なくとも5mmに等しいフィルムの手方向カールを表わす。この試験方法はマイクロフィッシュ又はシートの形でフィルムに対して特に意図するものであり、

基づいた、最終の使用者により平滑なフィルムを提供することができるようになる。

本発明によれば、溶融ポリエチレンテレフタレート重合体をフラットダイを介して冷却ドラム上に押し出し、フィルムを手方向及び短方向に延伸してフィルムに分子配向を受けさせ、フィルムをヒートセットし、この場合フィルムを加熱している間にフィルムに手方向延伸力を付与してフィルムを手方向に延伸し、前記加熱はフィルム温度を増大させるが塑性伸びを生ぜしめるには充分でない温度にフィルムを先づ前加熱し、次いでフィルムがローラーによつて支持されていない帯域で T_g 以上の温度にフィルムを延伸加熱し、これによつて延伸力の下で急速塑性伸びを生ぜしめ、次いでフィルムを T_g 未満の温度に急速冷却して延伸を停止させることを含む一定量の手方向カールを有する二軸配向写真ポリエチレンテレフタレートフィルムを製造する方法において、フィルムの手方向延伸加熱を不整的に生ぜしめ、かくして温度勾

配力とフィルムカールの効果を組合せた測定の実際的な方法である。この試験方法によれば、測定すべきシートを、調質期間の終りに調質条件からシートを取り出すことなく水平のテーブル上に凹輪を上に同けて置く。試験シートの四つの角とテーブルの間の距離をmm単位で測定して最も近いmmを出し、算術平均値を計算する。フィルムシートは本発明の測定においては4'×6'で測定した。

「ガラス転移温度(T_g)」は、以下詳述する。

十分に低い温度では、全ての非晶質重合体又は半結晶質重合体の重合体領域は、硬質、剛性及び脆性の如きガラスの特性をとることが知られている。ガラス状態における重合体は、流動状態における重合体の体膨張係数と比較したとき低い体膨張係数を更に特徴として有する。この点においてガラス状態における重合体は、これも低い体膨張係数を特徴としている結晶質重合体に似ている。非晶質重合体の体膨張係数が高い値から低い値に変化する温度間隔がガラ

ス転移温度範囲である。重合体のガラス転移温度は、しばしば文献においてはなされているが、特別の温度値として適切に定義できない。実質、重合体のガラス転移温度は速度依存性である、即ちそれは体膨張係数の分析的測定中重合体試料を加熱し又は冷却する速度によつて決まる。この分析中重合体試料の加熱又は冷却の速度が速ければ速い程ガラス転移温度の範囲は広くなるであろう。反対の関係が、試料をゆつくりと加熱又は冷却するとき生ずる。この速度依存性の点から見て、比ガラス転移温度値は、重合体の吸熱極大でのガラス転移温度範囲の中央値をとる。重合体の転移温度の値は結晶度のその程度と共に増大する。文献においては、市販のポリエチレンテレフタレートのガラス転移温度は、非品質重合体に対して約87℃、結晶質非配向重合体に対して約81℃、そして高結晶質二軸配向重合体に対して約125℃であると報告されている。

本発明の方法によつて得られるカール形成効

り、これはその塑性変形に対するフィルム抵抗を決定する、換言すれば一定熱での（普通の延伸比は2.5と3.5の間にある）その延伸の結果としてフィルム中に生ぜしめられる長手方向延伸力を決定する。そのため、フィルムの厚さにわたる温度勾配 ΔT と組合せた形で、フィルムのカール形成傾向を決定する関連要因としてフィルムの長手方向張力を本明細書において使用する。

フィルムの長手方向延伸力は、支持フレーム上の圧力センサーを介してベアリングブロックが装着されたローラー上を、延伸されつつある間、フィルムを搬送することによつて測定できる。実際の長手方向フィルム延伸力を得るため、測定された力の両方の合計に、測定ローラーの周部のフィルムの巻き付け角によつて決まる係数を乗じなければならない。長手方向延伸張力はフィルムの断面による延伸力の商である。

本発明方法の実施に当つて、フィルムの延伸加熱は、フィルムの一側を中波IR放射線に曝露

果は、フィルムの厚さを横切つて考えられるフィルムの配向における差の結果である。配向における差は、フィルムの一面から他の面への熱膨張係数、屈折率、結晶化度、弾性率である如き物理的性質における相当する差を生ぜしめる。熱膨張係数、特にモジュラスの大きな差は一つのフィルム面から他のフィルム面へのフィルム中での等しくない長手方向張力を生ぜしめ、これによつてフィルムは長手方向でカールを形成する。本発明の処理はフィルムの横断方向での差のある加熱を生ぜしめることはないことから、横断方向でのフィルムのカールはゼロである。

又フィルムの得られたカール形成傾向は、延伸中のフィルムの平均温度と関連する、そして平均のフィルム温度が高ければ高い程フィルムのカールは大となることが示された。フィルムの厚さを横切つての温度勾配は直線的でないことから、平均フィルム温を測定することは難しい。更に又延伸加熱でフィルムが得る平均温度があ

り、フィルム他側を短波IR放射線に曝露することによつて有利に行うことができることが示された。中波IR放射線として本明細書においては約2000～4000nm（ナノメートル）の範囲内の電磁放射線を考え、一方短波IR放射線は約1000～2000nmの範囲内である。普通の中波ラジエーターのフィラメント温度は900℃の大きさ台のものであるが、短波ラジエーターのフィラメント温度は約2100℃である。

短波IR放射線はフィルムによつて少ししか吸収されず、従つてフィルムの相対的に均質な加熱を生ぜしめ、フィルムの厚さにわたる小さい ΔT を生ぜしめる。

これとは反対に中波IR放射線はフィルムによつてかなり良く吸収される。従つてIR源に対面したフィルムの外側の温度における著大な上昇を生ぜしめる、一方フィルムの厚さの残部は放射線によつて影響を受けることが非常に少ない。

結果として、中波IR放射線はフィルムを横切る温度勾配 ΔT を制御するのに好適であるが、短

波IR放射線はフィルム平均温度を決定するのに好適である。かかる形成において中波放射線に面するフィルム面は明らかに高温に達する。

しかしながら、短波IR放射線が二つのフィルム面温度の高い方を作り、一方中波放射線が低いフィルム表面温度を作るような方法でヒーターを調整してもよい。

更に差のあるフィルムの延伸加熱はまたフィルムの両側で短波IR放射線を用いて実施してもよい。

本発明による方法の好適な実施態様によれば、温度勾配 ΔT は1.5℃より大である。

更に別の本発明の好適な実施態様によれば、延伸中のフィルムの長手方向の張力は7 N/cm未満である。

本発明の説明の明文中において述べた方法は「実質的に非晶質のポリエチレンテレフタレートフィルムを長手方向に延伸する方法及び装置」なる発明の名称のヨーロッパ特許 (EP - B1) 第2 2 2 7 8号に例えば記載されている。

度が低下した被覆された面に向つて、被覆層中の水分を失うことによつてフィルムをカールさせる。かかる親水性層の存在は、カール値の比較をするに当つて考慮に入れなければならない。本明細書の実施例において、フィルム試料は非被覆フィルムから切りとつた。比較の便利のため、異常な屈曲の相対条件の効果を最小にするため、全てのカール値は相対湿度5.0%で測定した。

本発明による方法は、マイクロフィフチエの如き平らな製品の形で使用されるフィルム材料の製造に限定されず、12mmという小さい直径を有するフィルムスプール上に巻かれた35mmアマチュアフィルムの如き、小直径を有する芯上にフィルムストリップの形で巻かれるフィルムの製造にも同様に使用できる。本発明による方法は、フィルムを芯から巻き出したとき平らなフィルムストリップを得ることができないものでもよいが、何れの方法においてもコアセフトカールの重大な減少を生ぜしめるであろう。

長手方向延伸を終了させるためのフィルムの急速冷却はフィルムを冷却液体中に投入することによつて行うのが好ましい。これはフィルムの長手方向延伸を迅速に停止するのに利点を有し、これによつて延伸力の影響の下でのフィルムのネックインを減少させることができる。それ以上のこの方法についての情報は前述したヨーロッパ特許 (EP - B1) 第2 2 2 7 8号に見出すことができる。

フィルムの冷却をフィルムを冷却液中に投入することによつて行うようなかかる方法における本発明によるフィルムの不整加熱は、更に冷却液の自由表面の静止が大きく改良される効果を有する。この発見は波打ち液面が冷却されたフィルム中に許容し得ない表面欠陥を生ぜしめることがあることが示されていることから、軽視してはならない。

写真フィルム製造技術において知られている如く、疎水性フィルムの一表面上にゼラチン、又は他の親水性被覆又は下塗り層の存在は、強

本発明を以下図面を参照して実施例によつて以下に説明する。

第1図は延伸された重合体フィルムを製造するための装置の工程図であり、第2図は第1図の装置における長手方向延伸装置の詳細図であり、第3図はフィルムの厚さを検出する温度勾配を示す図であり、第4図はフィルムにわたる異なる温度勾配 ΔT に対する長手方向延伸張力の関数としてのカールを示す図であり、第5図は時間の関数としてカールの挙動を示す図であり、第6a図は室温での二つの芯直径に対するフィルムカールの発生を示す図であり、第6b図は45℃での同じフィルム試料のカール発生を示す図であり、第7図は小さい巻き取り半径に対するフィルムカールの発生を示す図である。

第1図を参照すると、二軸延伸し熱処理された重合体フィルム製造のための代表的な装置は、溶融重合体カーテンの形でフィルム重合体を押し出すための押出機10、Tgより下にフィルムを冷却するための冷却ローラー11、ガイド12、

T_g 以上の温度である間にフィルムを長手方向に延伸する長手方向延伸装置13、 T_g 以上の温度である間にフィルムを横方向に延伸する横方向延伸装置14、フィルムの結晶度を増大させるため、フィルムが収縮することから防止しながら重合体の T_g と T_m (溶融温度)の間の温度でフィルムを保つようにしたヒートセット帯域15、フィルムが加熱されている間に減少した長手方向張力でフィルムを保持するようにした熱弛緩装置16、及びフィルムをストックロール9に巻きとる最後の巻きとりステーション17を有する。

例えば点A、B、C及びDで示した如きその製方法の各段階において、製造工程の後の段階において一つ以上の写真層を付与することから見て、フィルムは一つ以上の下塗り層で被覆してもよい。下塗り層はフィルムの一側又は両側で、単層又は二層の形で被覆してもよい。写真層にはゼラチン感光性層、カラーフィルター層、保護層およびその他の層を含むことができる。

フィルムの延伸加熱は、フィルムの両側にかつて少なくとも10℃の温度差 ΔT が得られるような、そして10N/mm²より小さい長手方向張力で、ローラー18及び19の間の速度差の影響の下にフィルムの延伸が生じうるような、程度にフィルムの不整加熱をすることのできる第二のIRヒーター22及び23によつて行う。

フィルムの両側でのフィルム延伸温度は、冷却液30の液面から200mmにある点Xで本例では測定した。測定は普通の高温計によつて行つた。

フィルムの長手方向張力は、前述した如く実験の延伸力をフィルム断面で割つて測定した。

本実施態様において、ヒーター22は中波ヒーターであり、一方ヒーター23は短波ヒーターである。別々のヒーターの加熱間隙の有効長はそれぞれa、b及びdで示してある。

予備ヒーター及び延伸ヒーターの間には二つの自由回転ローラー24及び25が設けてあり、フィルム通路の非常に僅かな偏歪を生ぜしめ、

第1図の長手方向延伸装置13を第2図に詳細に示す。装置はフィルムに長手方向けん引を生ぜしめるためのゆつくりと及び急速に回転するけん引装置を有している。本例においては、けん引装置は、フィルムが良好な張力を確立するため巻かれる駆動ローラー18及び19のセットを有する。ローラーは温度制御されうる中空金属ローラーであることができる、しかし各ローラーセットはフィルムにけん引を伝達することのできる吸引ローラーの形であることもできる。

フィルムの塑性伸びが未だ生じない温度にフィルムを予備加熱することは、下方へ向うフィルム通路の両側に対称的に配置された第1IRヒーター20及び21によつてなされる。ヒーターは、フィルムの平面に近い平面の形で、開方前側を有する長方形ケーシング中に装着された複数のIR管状ヒーターランプを有する。制御下に温度を保つため各ケーシングを通つて冷却空気の強制流れを保持してある。

これによつて長手方向延伸力の下に弱化したフィルムの変動を防止する、

冷却区域には、冷却水30の液面29の下に二つの自由回転するローラー27及び28を有する容器26を有する。冷却水の液面を制御し、水を循環させ、ろ過し、温度制御するための装置(図示せず)を設ける。この種の装置の装置についての更に詳細は前述したヨーロッパ特許(EU-B1)第22278号に見出すことができる。かかる詳細は本発明の操作の理解のためには必要ない。

前述した如くして作られたフィルム支持のロールは被覆装置へと運ばれ、そこでそれらは巻き戻され、写真工業で普通に使用される被覆装置によつて一つ以上の写真層がフィルム上に被覆される。フィルムの被覆されたロールはもう一度仕上げ装置中で巻き戻され、そこでフィルムは要求されたストリップ又は平板シートの型に切られる。ストリップは50mmという小さいものであることのできる内径を有する小さいロー

ルに巻きとることができ、これは例えば透光性の出口スロットを有する小出しするカセットの形に透光的に巻かれる。かかるカセットには、フィルムのリールから必要な長さを各回巻に引き出し、かかる長さを露光し、次いでカットし、このカットフィルムシートを処理するために配置した露光装置中に日光の下に装填できる。製造工程中での巻きとり及び巻き戻し操作は、第1図における巻き取り機17の大きなリール上の外側で位置したフィルム側が、最終使用者の小さいリールの内側であるようにする。

本発明による方法で得ることのできるフィルムカーンは下記実施例を参照して説明する。

実施例

0.57 μm の固有粘度を有するポリエチレテレフタレート重合体を、2.5 mm の幅を有するオリフィスを有する普通の細長押出ダイ10を通して290°Cの温度で150 kg/hr の速度で押し出した。溶融重合体を、6 m/分 の速度で駆動された冷却ドラム上に受容した。フィルム

を有している。発光スペクトルの最高は2500 nm であつた。ランプに印加する電圧は調節可能にした。距離 α は160 mm 、距離 β は60 mm であつた。

第2 IRヒーターのヒーター23は、625 Vの電圧で80 ワット/cm 幅状の最大電力を有する短波長型の平行に間隔をあけた5個のIRランプを有している。発光スペクトルの最高は約1170 nm に位置していた。ランプはタングステンフィラメントを有していた。距離 α は100 mm になつた。距離 β は20 mm であつた。

フィルムの延伸比は3.3 : 1 であつた。

第3図はここに示した長手方向延伸にとつて典型的であるフィルムを横切る温度勾配 ΔT を示す。横軸はフィルムの厚さ d を示し、縦軸はフィルム温度 (°C) を示す。曲線は実際の温度測定からの結果ではなく (有効に測定されたフィルム外表面での温度を除き)、それらはフィルムによるIR放射線の吸収の知識に基づいている。

曲線31は予備ヒーターと延伸ヒーターの間

の温度は冷却ドラム11を出るとき約25°Cであつた。フィルムを長手方向延伸機13のローラー18に供給した。これらのローラーは8 m/分 の速度で駆動させ、フィルムは2.5°Cの表面温度で維持した。延伸機13へ入るフィルムの厚さは1100 μm であつた。

第1 IRヒーター20及び21の各々が、625 Vの電圧で80 ワット/cm 幅状の最大電力を有する短波長型の8個の平行に間隔をあけておいたIRランプを含有している。各ランプの発光スペクトルの最高は約1170 nm にあつた。ランプはタングステンフィラメントを有するガス充填二本石英管であつた。ランプに印加した電圧は625 Vであつた。ランプとフィルムの間の距離は50 mm であつた。距離 α は約400 mm になつた。ヒーター20及び21を出るフィルムの表面温度は80°Cになつた。

第2 IRヒーターのヒーター22は、220 Vの電圧で16.25 ワット/cm 幅状の最大電力を有する中波長型の平行に間隔を置いた8個のラ

ンプを有している。発光スペクトルの最高は2500 nm であつた。ランプに印加する電圧は調節可能にした。距離 α は160 mm 、距離 β は60 mm であつた。

曲線32は第2図の点Xでのフィルムを横切る温度勾配を表わし、本発明の方法によりフィルムの不整延伸加熱の結果である。

不整的に長手方向に延伸したフィルムは横断的に延伸され、次いでヒートセットし、加熱弛緩させ、リール上に巻きとつた。フィルムを次いで巻き戻し、4'X6'の寸法の試料をフィルムから切りとつた。試料の長手方向軸はフィルム

の長手方向軸と一致させた。

上述した方法で長手方向に延伸したフィルムは、フィルムの厚さにわたる温度勾配 ΔT の結果としてそのカーン形成傾向を得る。最高フィルム温度はフィルム材料の最小の弾性率及び最大の熱膨張係数を生ぜしめる、一方最低フィルム温度は最高弾性率と最小熱膨張係数を生ぜしめる。フィルムの厚さを横切っていると考えられる上述した差のある弾性率と熱膨張係数は、

一度それが冷却されるとフィルムのカール形成の原因となる。カールしたフィルムの凹側は最小弾性率と最大熱膨張係数を有する側である。

第4図は厚さ110 μ mを有するフィルムに対する測定結果を示す図である。

図の縦軸は、本実施例においては500 μ dであるフィルム横断面で全延伸力を断ることによって計算した長手方向延伸中のフィルム張力(N/ μ d)を示す。図の横軸は、前に述べた如き基準によつて測定したフィルム試料の対応するカールを示す。それは外側ロール巻きから切つた試料のカールと内側ロール巻きから切つた試料のカールとの間に僅かしか差がないことを示した。

第4図の図の曲線は次の通りにして得た：

一つの与えられた試料に対し、短波ヒーター23の電力を供給電圧を変えることによつて変え、中波ヒーター22の電力は、前と同じ延伸張力が得られるまでそれに応じて調整した。この方法を一つの与えられた延伸張力に対して多

けた数個のフィルムから計算した平均値である。

図の横軸は月で示した時間軸であり、縦軸は μ dで示したフィルムカール α を表わす。一の概念は芯の方向でのフィルムカールを表わし、十の概念は反対方向でのフィルム試料におけるフィルムカールを表わす。曲線35は米国特許第4141735号に記載された加熱調質法により作つたフィルムのカール形成挙動を表わす、一方曲線36は本発明方法により作つたフィルムを表わす。曲線35は、フィルムが完全に平らであり、それを小さい直径の芯上に巻いたとき加熱調質した時でさえ、フィルムは12ヶ月後殆んど30 μ dに達する量のカールを経時変化で持っていることを示している。曲線36は、30 μ dの初期カールによつてコアセットを受け易いとの予想は、フィルム使用の実際上最も早い日である6ヶ月後に5 μ dのカールを得ただけであり、12ヶ月後には僅か2.5 μ dのカールを得ただけであることを示している。

第6a図の図は、試料を20℃で保ちつつ、

数の測定点を得られるまで繰返した。各測定はフィルムについて異なる ΔT を生ぜしめた。

次にヒーターを異なる延伸張力に対してセットし、次いで前記他の延伸力に対する多数の測定点を得るよう相対的に調整した。これらの他の測定点も異なる ΔT で得られた。

この方法を多数の異なる延伸張力について繰返した。上述した方法で、長手方向伸張機の操作分野を探索し、図の面積を横切つて散乱した多数の測定点を得られた。

最後に特定 ΔT に固有の測定点を相関させて曲線33を得た。

曲線は30℃の ΔT を有するポリエチレンテレフタレートフィルムを表わし、放射線写真フィルムの製造における支持体として有用である。

第5図の図は、50 μ mの直径を有する芯に巻きつけ、25℃の温度で保つた幅10 μ m、長さ10mのポリエチレンテレフタレートフィルムに対する時間との関数としてのフィルムカールの発生を示す。図中のカール値は芯上に巻きつ

二つの異なるフィルム巻き取り直径、即ち曲線37に対しては82 μ mの直径、曲線38に対しては50 μ mの直径に対するフィルムカールの時間経過での発生を示す。一方第6b図の曲線39及び40は、同じフィルム試料の45℃の温度でのカール発生を示す。45℃での試験は促進貯蔵試験であり、45℃での16時間の時間は20℃での6~12ヶ月間に相当する。

前述した試験方法により測定して、30 μ mのカールを得るため本発明方法により作つたフィルムから切り取り、被覆せずに4'x6'の寸法で厚さ0.1 μ mのPETフィルム試料について測定を行つた。フィルム試料は次の理由のためそれぞれ直径50 μ m及び82 μ mの芯上に巻きつけた。直径50 μ mは裸の芯の直径であり、一方82 μ mの直径は、最終使用者によつてシートが切りとられるマイクロフィルムの通常の完成ロールの外径である。芯上でのフィルムシート試料の巻き取りは、コアセットカールが固有のフィルムカールの反対になるようにした。

第6a図は、20℃の温度で両方の巻き取り直径に対するカールが、フィルム製造カールの意味において残ることを示す。

第6b図は、非常に長い貯蔵時間に対して(45℃での200時間は20℃で少なくとも8年に相当する)、初期製造カールが50mmの芯上に巻きつけた試料に対してコアセットカールによつて克服されたことを示している。

第7図は、非常に小さき巻き半径に対するフィルムカールの発生を示す。この図に示した例は、非常に小さい芯によつて誘起されたコアセットカールの補償のため、本発明の方法によつて得ることのできる改良における観察を持たせるため行つた。後者の立場は、特に35mmフィルムが12mmの直径を有する芯に巻かれているアマチュア写真の分野で生ずる。

測定は直径8mmの芯上に巻きつけた35×10mmの寸法のPETフィルムストリップについて行つた。コアセットカールは、本明細書の導入部に記載した試験方法を使用できない程強力なもの

実際に望ましいカールを得るためには10N/mmの値が実際上の最大値として考えられる。

温度勾配 ΔT は第4図に例示した30℃の値より小さくても或いは大きくてもよい、しかし有用な効果を得るためには10℃の間隔は最小値として考えられる。

フィルムの整のある延伸加熱は例示した方法以外の方法で実施してもよい。中波ヒーター22は短波ヒーターによつて置換してもよく、その電力は短波ヒーター23のそれとは異なるものにし、かくしてフィルムに所望の温度勾配が得られるようにするとよい。

予備ヒーター20及び21は異なる電力を有してもよい、かくするとこれらのヒーターはフィルムの厚さを横切る一定の温度勾配を既に生ぜしめる。

ローラー18を加熱してもよくそしてフィルムの不整予備加熱を生ぜしめるように配置してもよい。

第1図及び第2図に示した例において、第一

であつた。そのため、直角の高さの代りにカール形成フィルム試料の半径を測定した。結果を $R^{-1} \times [dm^{-1}]$ として図の縦軸に示した。

曲線41は本発明の方法による処理を受けなかつた巻きとりフィルムストリップの45℃でのコアセット形成を表わす。

曲線42は本発明により得られた $R^{-1} = 3.6 dm^{-1}$ の反対カールを有する45℃での巻き取りフィルムストリップのコアセット形成を表わす。本発明方法はコアセットカールの若干の低下を生ぜしめるが、小さい直径の芯ではなお重要なフィルムカールを生ぜしめることは明らかである。

最後に曲線43は本発明の方法に従つて $R^{-1} = 3.6 dm^{-1}$ の反対カールを用いて出発した20℃でのフィルムストリップの挙動を示す。

本発明による方法はここに示した実施例に限定されない。

長手方向延伸中のフィルム張力は第4図に示した7N/mmの最大値を超えてもよい、しかし

冷却ローラー上にあるが空気と接触しているフィルム巻を中波延伸加熱を受けさせた。この方法で、冷却ローラーによる不整冷却によつてフィルム中に場合によつて生ずるカール形成傾向は、本発明の方法により得られるカール形成の効果を増幅する。しかしながら冷却ドラムによつて与えられるカール形成傾向は小さい、これによつてヒーター22及び23の位置を実施に当つては逆にすることもできる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は延伸された重合体フィルムを製造するための装置の工程図であり、第2図は第1図の装置における長手方向延伸装置の詳細図であり、第3図はフィルムの厚さを横切る温度勾配を示す図であり、第4図はフィルムにわたる異なる温度勾配 ΔT に対する長手方向延伸張力の関数としてのカールを示す図であり、第5図は時間の関数としてのカールの挙動を示す図であり、第6a図は室温での二つの芯直径に対するフィルムカールの発生を示す図であり、第6b図は

45℃での同じフィルム試料のカール発生を示す図であり、第7図は小さい巻き取り半径に対するフィルムカールの発生を示す図である。

10…押出機、11…冷却ドラム、12…案内ローラー、14…横方向延伸機、15…ヒートセットステーション、16…熱弛緩ステーション、17…巻き取り機、18及び19…延伸ローラー、20及び21…予備ヒーター、22及び23…延伸ヒーター、24及び25…フィルム支持ローラー、26…トレイ、27及び28…フィルム案内ローラー、29…液面、30…冷却水、31、32…温度曲線、33、35、36、37、38、39、40、41、42、43…カール曲線。

特許出願人 アグファ・ゲヴェルト・ナームロゼ・ベンノートチャンプ

代理人 安達光雄

同 安達 智

図面の記号(内容に変更なし)

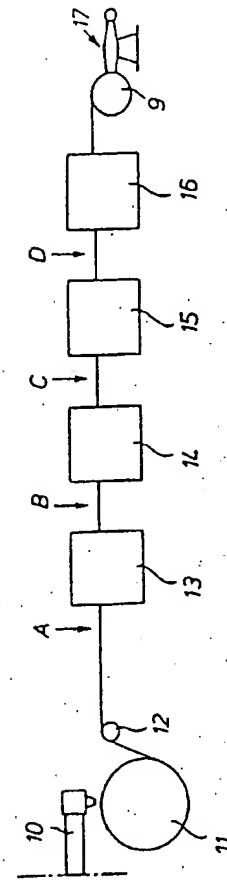


FIG. 1

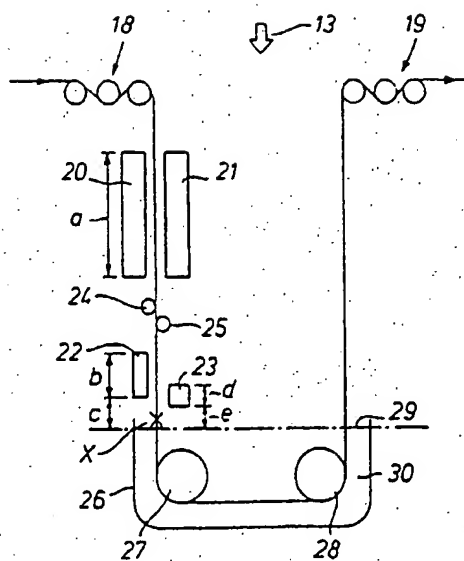


FIG. 2

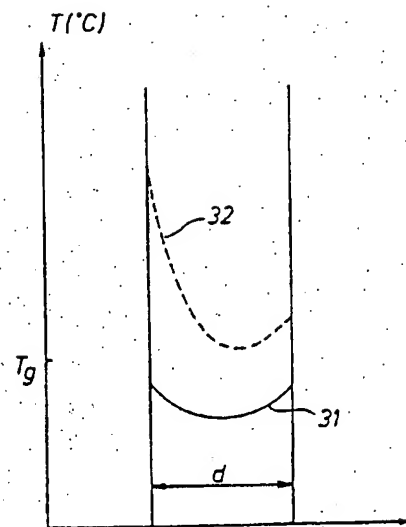
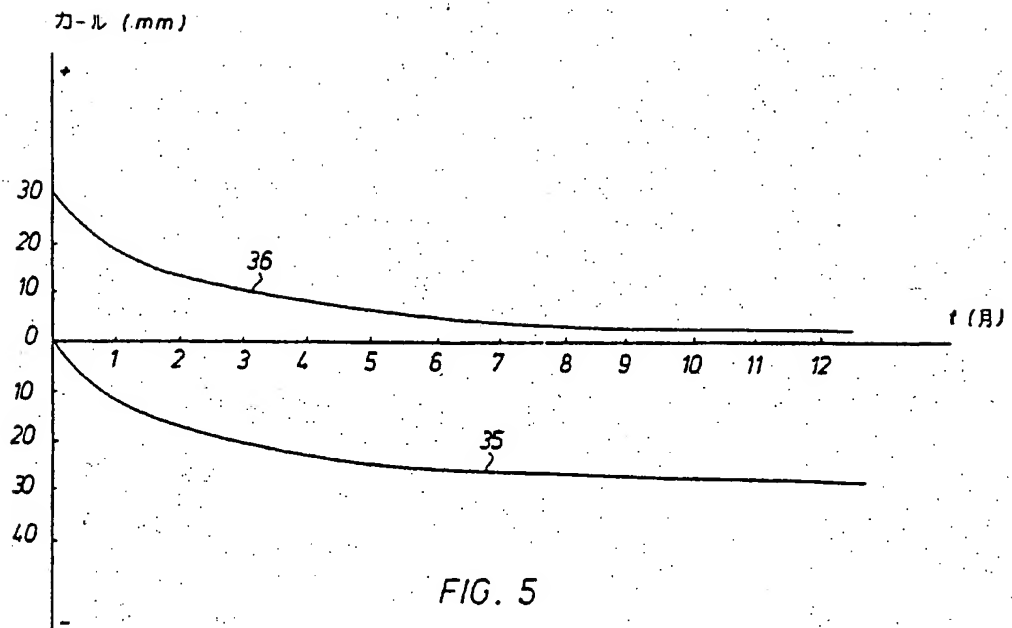
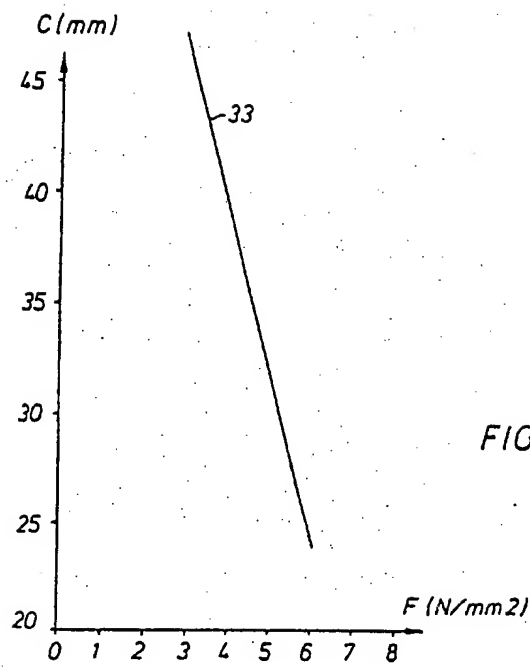


FIG. 3



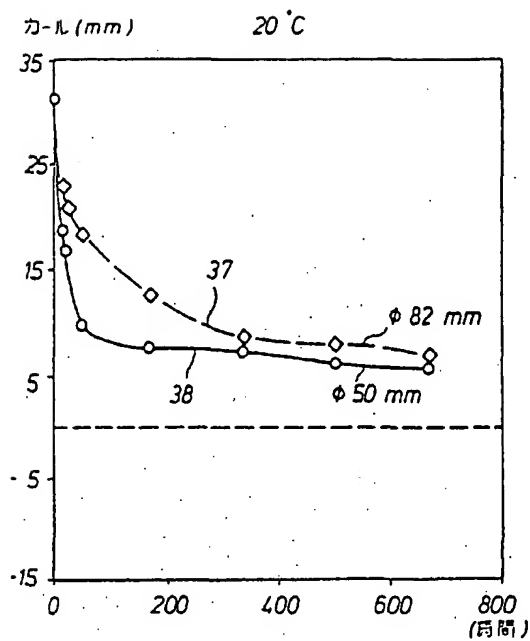


FIG. 6a

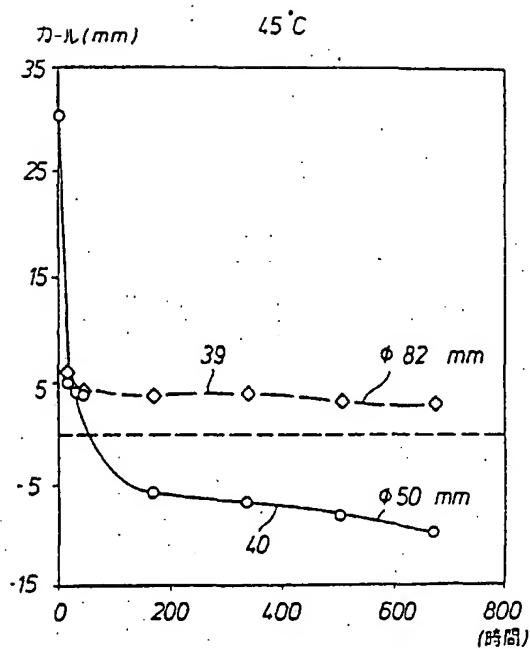


FIG. 6b

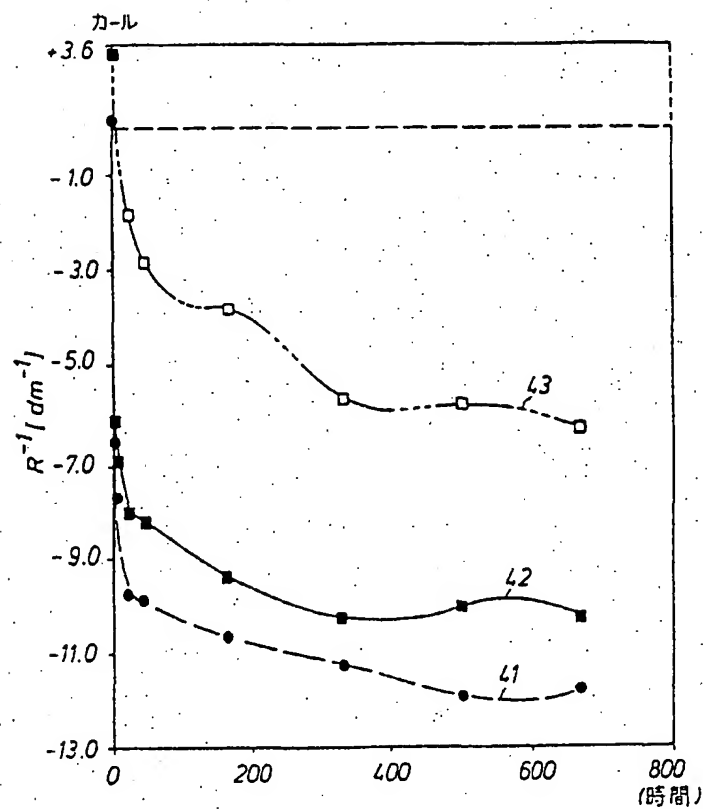


FIG. 7

第1頁の続き

⑤Int.Cl.⁴

識別記号

厅内整理番号

```
// B 29 K 67:00
  B 29 L 7:00
```

4F

⑫発明者	ゲリイ・ヴァンコブノ ル	ベルギー国ベ	2958	ヴェルド、ヴォジエルザング	3
⑬発明者	ダニエル・ガブリエ ル・ヴァンダンブラン ド	ベルギー国ベ	2510	モートゼール、グダナル	ジャン 7
⑭発明者	ジャン・カルル・ド・ ケイゼル	ベルギー国ベ	2230	シルド、ピカルディエラーン	58

書正補統平

昭和63年8月7日

特許庁長官 吉田文毅 殿

1. 事件の表示 昭和63年特許庁審判173627号
2. 発明の名称.

カルバキスフィルムの製造法

- ### 3. 補正をする者

市村との関係 特許出願人

~~佳音早报~~

7 9 11 13

アアア・ケヅエルト・ナ・ムロゼ・
ベン・ト・タイフ・

- #### 4. 代理人

住 所：大阪府西区江戸堀1丁目22番32号
(TEL:06-441-1816・444-4530)

氏 名 (5969) 安 達 光 雄

5. 補正の對象 明細書

6. 補正の内容 明細者の浄書 (内容に変更あり)

- ## 7. 添付書類目録

明細書 (淨書したもの)

式在
方盤

特許庁
63. B. 23
111

下統補正書(32)

NY 63 年 10 月 24 日

特許庁長官 吉田文毅 殿

1. 事件の表示 昭和63年特許願オ/19627号
2. 発明の名称

カールした写真フィルムの製造法

- ### 3. 補正をする者

事件との関係 特許の権利人

~~SECRET~~

フ リ ガ ナ

~~名~~ アグア・ゲヴェルト・ナムロゼ・
ペンノートキヤツ

- #### 4. 代理人

住 所 大阪市西区江戸堀1丁目22番32号
(電話06)441-1816・444-4530

氏 名 (5969) 安 達 光 雄

5. 補正命令の日付

昭和13年9月7日(飛達日) 昭和13年9月27日)

- ### 1. 補正の対象

四面

 $\frac{1}{2}$

7. 補正の内容

図面の浄書 (内容に変更なし)

8. 添付書類目録

図面 (浄書したもの) 1通

副申

御命令の書面中、「タイフン番号(送付)に於て鮮明に
浄書した明細書」は、昭和63年8月22日差出の
手紙補正書に添付したものと補正致しなされたので
併せて願います。